



EP 99/8968

PCT/EP 99/08968
09/856769

REC'D 13 DEC 1999

WIPO

PCT

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

4

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bern, | 15. Sep. 1999

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

U. Kohler

1996/9 Propriete Intellectuelle
Institut

Patentgesuch Nr. 1998 2434/98

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinen, -oxiden und -sulfiden.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

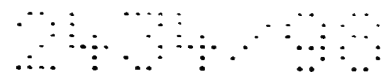
Klybeckstrasse 141

4057 Basel

Anmeldedatum: 08.12.1998

Voraussichtliche Klassen: C07F

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinen, -oxiden und -sulfiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinen, -oxiden und -sulfiden ohne Isolierung der Zwischenprodukte.

Mono- und Bisacylphosphine sind im Stand der Technik als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Mono- und Bisacylphosphinoxid- bzw. -sulfid Verbindungen bekannt. Die Oxide und Sulfide finden als reaktive Initiatoren bei der lichtinduzierten Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen vielfältige Anwendung. Dies ist in zahlreichen Patenten, wie z.B. US 4298738, 4737593, 4792632, 5218009, 5399770, 5472992 oder 5534559 dokumentiert.

Im US 4298738 wird die Herstellung von Monoacylphosphinoxiden durch Reaktion von Diorganylphosphinchlorid mit einem Alkohol und anschliessender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit einem Säurehalogenid beschrieben. In der EP 40721 werden Monoacylphosphine aus der Reaktion von Säurehalogeniden mit, durch Umsetzung mit Butyllithium erhaltenen, Lithium-diorganylphosphin oder Diorganylphosphin oder Diorganyl-trialkylsilylphosphin erhalten.

In Angew. Makromol. Chem. 199 (1992), 1-6 beschreiben S. Banerjee et al. die Herstellung von Poly(terephthaloylphosphin) durch Reaktion von Dilithiumphenylphosphin mit Terephthaloylchlorid.

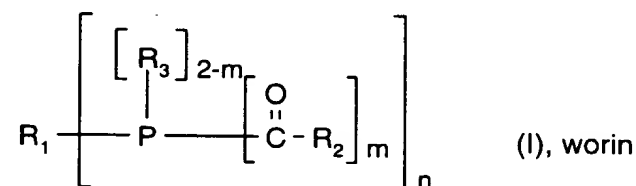
Die Herstellung von Bisacylphosphinoxid-Photoinitiatoren erfolgt z.B. in US 5472992 durch Reaktion des Phosphins mit dem entsprechenden Säurechlorid in Gegenwart einer Base und anschliessender Oxidation des gebildeten Bisacylphosphins.

Da die Technologie der Mono- und Bisacylphosphinoxide aufgrund der hervorragenden Eigenschaften dieser Verbindungen als Photoinitiatoren zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist auch der Bedarf an gut durchführbaren möglichst wenig aufwendigen Verfahren zur Herstellung der benötigten Zwischenprodukte, namentlich der entsprechenden Mono- und Bisacylphosphine, aber auch der Oxid- und Sulfid-Endprodukte vorhanden.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, in welchem die Verwendung von wegen ihrer Flüchtigkeit, des schlechten Geruchs, der Giftigkeit, Luft- und Feuerempfindlichkeit unerwünschten Phosphin-Edukte (R_2-PH , $R-PH_2$) umgangen werden kann.

Erfindungsgegenstand ist sowohl ein Eintopfverfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphinen als auch ein Eintopfverfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphin-oxiden, bzw. -sulfiden, in welchen die weniger flüchtigen, weniger giftigen und weniger luftempfindlichen Monochlorphosphine bzw. P,P-Dichlorphosphine als Ausgangsmaterial verwendet werden können.

Gefunden wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinen der Formel I



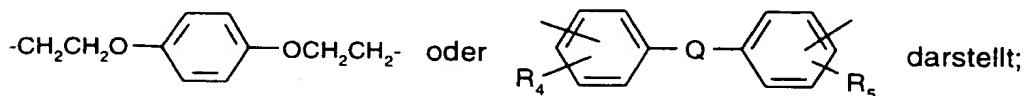
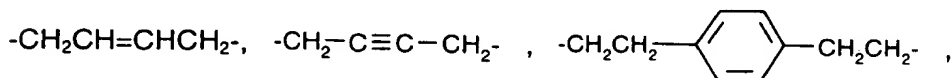
n und m unabhängig voneinander für eine Zahl 1 oder 2 stehen;

R₁, wenn n 1 bedeutet;

C₁-C₁₈-Alkyl, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-haltigen heterocyclischen Ring darstellt, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-haltige heterocyclische Ring unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylthio und/oder C₁-C₈-Alkoxy substituiert sind;

R₁, wenn n 2 bedeutet,

C₁-C₁₈-Alkylen, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkylen darstellt, oder R₁ durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylen ist, oder R₁ Phenylen oder Xylylen ist, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit ein bis drei C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind, oder R₁ eine Gruppe



R_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-haltigen heterocyclischen Ring darstellt, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder 5- oder 6-gliedriger O-, S- oder N-haltiger heterocyclischer Ring unsubstituiert oder ein- bis vierfach mit C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylthio und/oder Halogen substituiert sind;

R_3 C_1 - C_{18} -Alkyl, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl, durch Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-haltigen heterocyclischen Ring darstellt, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-haltige heterocyclische Ring unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio und/oder C_1 - C_8 -Alkoxy substituiert sind;

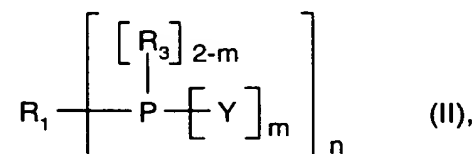
Q eine Einfachbindung, CR_6R_7 , -O- oder -S- darstellt;

R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeuten;

R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl sind;

durch

(1) Umsetzung von organischen Phosphorhalogeniden der Formel II

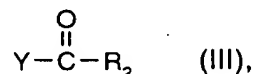


worin R_1 , R_3 , n und m die oben angegebene Bedeutung haben,

und Y für Br oder Cl steht,

mit einem Alkalimetall oder mit Magnesium in Kombination mit Lithium, oder Mischungen davon, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, und

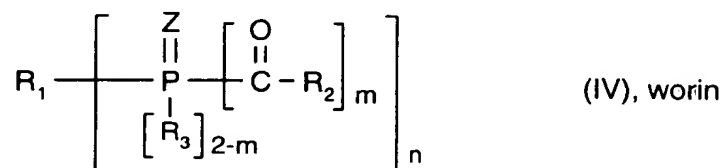
(2) anschliessender Reaktion mit m Säurehalogeniden der Formel III



wobei R_2 , Y und m die oben angegebene Bedeutung haben;

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte ausgeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden und -sulfiden der Formel IV

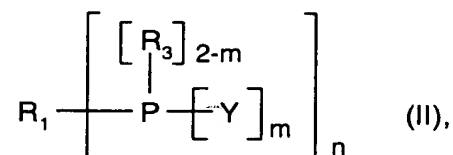


R_1 , R_2 , R_3 , n und m die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und

Z für O oder S steht,

durch

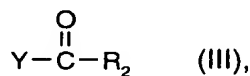
(1) Umsetzung von organischen Phosphorhalogeniden der Formel II



worin R_1 , R_3 , Y , n und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

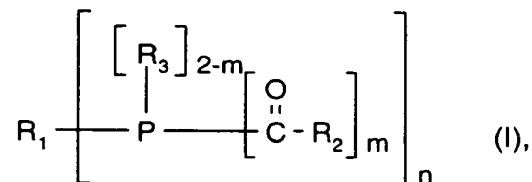
mit einem Alkalimetall oder mit Magnesium in Kombination mit Lithium, oder Mischungen davon, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, und

(2) anschliessender Reaktion mit m Säurehalogeniden der Formel III



worin R_2 , m und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und

(3) Oxidation oder Umsetzung mit Schwefel des durch die Reaktion (2) gebildeten Acylphosphins der Formel I



worin R_1 , R_2 , R_3 , m und n die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte ausgeführt wird.

C₁-C₁₈-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

C₁-C₁₂-, C₁-C₈- und C₁-C₄-Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z.B. die vorstehend angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C₂-C₁₈-Alkyl, das ein oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende -O- unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9, z.B. 1-7, 1-5, 1-3 oder 1 oder 2 mal durch -O- unterbrochen, wobei die O-Atome immer durch mindestens eine Methylengruppe unterbrochen sind. Die Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein. Es ergeben sich daher z.B. Struktureinheiten wie -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, mit y = 1-8, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ oder -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃.

Durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet z.B. Benzyl, Phenylethyl, α-Methylbenzyl, Phenylbutyl oder α,α-Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl.

C₂-C₁₈-Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt sein, linear oder verzweigt sein und sind beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, Propenyl, Butenyl, Pentadienyl, Hexenyl oder Octenyl, insbesondere Allyl. R₂ als C₂-C₁₈-Alkenyl ist z.B. C₂-C₈-, C₂-C₆-, insbesondere C₂-C₄-Alkenyl.

C₅-C₁₂-Cycloalkyl bedeutet z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl. C₃-C₁₂-Cycloalkyl bedeutet zusätzlich z.B. Cyclopropyl.

C₁-C₈-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und bedeutet z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy oder Octyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

Beispiele für O-, S- oder N-haltige 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Ringe sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Oxinyl, Dioxinyl oder Pyridyl. Die genannten heterocyclischen Reste können ein- bis fünffach, z.B. ein- oder zweifach, mit linearem oder verzweigtem C₁-C₈-Alkyl, Halogen und/oder C₁-C₈-Alkoxy substituiert sein. Beispiele für solche Verbindungen sind Dimethylpyridyl, Dimethylpyrrolyl oder Methylfuryl.

Substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl ist ein- bis fünffach, z.B. ein-, zwei-, drei- oder vierfach, insbesondere ein- oder zweifach z.B. mit linearem oder verzweigtem C₁-C₈-Alkyl, mit linearem oder verzweigtem C₁-C₈-Alkoxy oder mit Halogen substituiert.

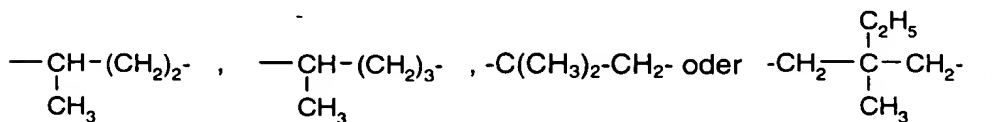
Bevorzugte Substituenten für Phenyl, Naphthyl und Biphenyl sind C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, und Chlor. Besonders bevorzugt sind z.B. 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl.

R₂ ist zum Beispiel substituiertes Phenyl, vorzugsweise 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl, insbesondere 2,4,6-Trimethylphenyl.

R₁ und R₃ sind bevorzugt unsubstituiertes Phenyl.

R₁ als C₁-C₁₈-Alkylen ist lineares oder verzweigtes Alkylen wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, iso-Butylen, tert-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Dodecylen, Tetradecylen, Heptadecylen oder Octadecylen.

Insbesondere ist R₁ C₁-C₁₂-Alkylen, z.B. Ethylen, Decylen, $\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ | \\ \text{C}_{11}\text{H}_{23} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{---CH-CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$,



Ist R₁ als C₂-C₁₈-Alkylen unterbrochen durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende -O-Atome, so ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]_y-, mit y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂- oder -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)-. Ist Alkylen durch mehrere O-Atome unterbrochen, so sind diese immer durch mindestens eine Methylengruppe voneinander getrennt.

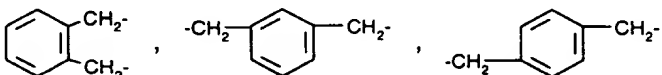
Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet z.B. Benzyl, Phenylethyl, α-Methylbenzyl oder α,α-Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Bevorzugt ist Phenyl-C₁-C₂-alkyl.

C₁-C₄-Alkylphenyl ist beispielsweise Toly, Xylyl, Mesityl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, vorzugsweise Toly oder Mesityl.

C₁-C₄-Alkoxyphenyl ist mit ein- bis vier Alkoxyresten substituiertes Phenyl, beispielsweise 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Propoxyphenyl oder Butoxyphenyl.

Phenylen bedeutet 1,4-, 1,2- oder 1,3-Phenylen, insbesondere 1,4-Phenylen.

Ist der Rest Phenylen substituiert, so ist er ein- bis vierfach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert. Der Rest Xylylen steht für o-,

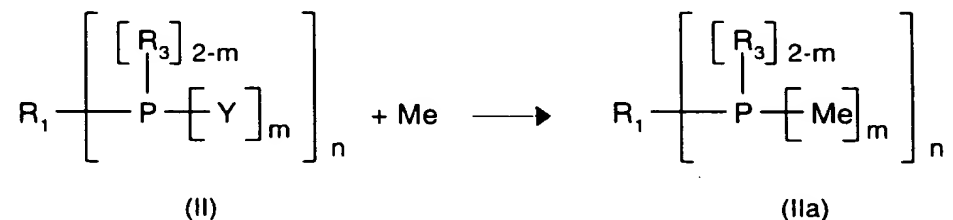
m- oder p-Xylylen:  und ist z.B. ein- bis

vierfach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert.

Der Begriff "und/oder" soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und Ansprüche ausdrücken, dass nicht nur eine der definierten Alternativen (Substituenten) vorhanden sein kann, sondern ebenfalls mehrere verschiedene der definierten Alternativen (Substituenten) gemeinsam, also Mischungen verschiedener Alternativen (Substituenten).

Der Begriff "mindestens" soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen "eins" oder "mehr als eins" definieren, z.B. ein oder zwei oder drei, bevorzugt ein oder zwei.

Im erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphinen wird zunächst ein organisches Phosphorhalogenid (II) mit einem Alkalimetall oder mit Magnesium in Kombination mit Lithium oder mit Mischungen dieser Metalle umgesetzt, wobei über verschiedene Zwischenstufen das entsprechende metallierte Phosphin (IIa) gebildet wird:



R_1 , R_3 , m und n haben die oben angegebene Bedeutung, Me steht für ein Alkalimetall oder Magnesium oder Mischungen davon.

Als Metall kommen z.B. Lithium, Natrium oder Kalium in Frage. Auch die Verwendung von Mischungen dieser Metalle im erfindungsgemässen Verfahren ist möglich. Ausserdem geeignet ist Magnesium in Kombination mit Lithium und/oder Kalium und/oder Natrium. Werden Lithium, Natrium oder Kalium eingesetzt, so werden bei der Herstellung von Bisacylphosphinen zweckmässig zwischen 4 und 6 Atomäquivalente des Alkalimetalls verwendet, bei der Herstellung von Monoacylphosphinen werden zweckmässig 2 bis 3 Atomäquivalente des Alkalimetalls verwendet. Wird die Reaktion mit einer Mischung von Magnesium mit einem Alkalimetall oder mehreren Alkalimetallen durchgeführt, so werden z Atomäquivalente Magnesium verwendet und 4 bis 6, bzw. 2 oder 3, minus $z/2$ Atomäquivalente des Alkalimetalls bzw. der Alkalimetalle zugegeben. " z " steht für einen Wert von 0,5-3,5.

Bei der Durchführung der Reaktion unter Verwendung von Magnesium oder Natrium in Kombination mit Lithium, wird die Reaktionslösung zunächst nur mit Magnesium bzw. Natrium versetzt und das Lithium später zugegeben. Wird Magnesium verwendet, so ist es zweckmässig vor der Zugabe des Lithiums das entstandene Magnesiumchlorid durch Filtration zu entfernen.

In den erfindungsgemässen Verfahren ist die Verwendung von Lithium, Natrium oder Kalium bevorzugt.

Die Reaktion wird zweckmässig in einem Lösungsmittel durchgeführt. Es sind insbesondere Ether als Lösungsmittel verwendbar, welche bei Normaldruck und Raumtemperatur flüssig sind. Beispiele sind Dimethylether, Diethylether, Methylpropylether, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)-ether, Dioxan oder Tetrahydrofuran. Bevorzugt wird Tetrahydrofuran verwendet.

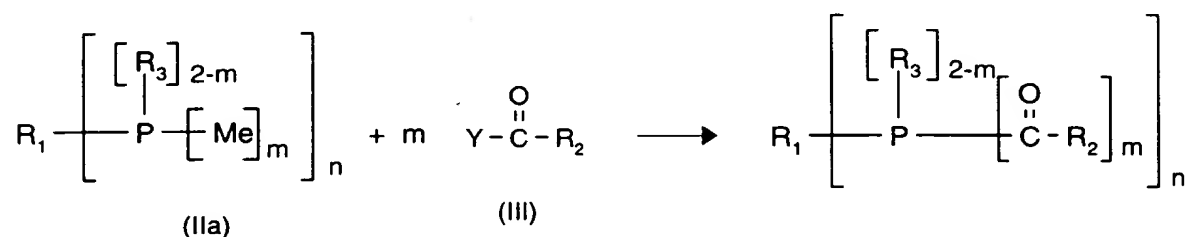
Die Reaktionstemperaturen liegen zweckmässig bei -20°C bis $+120^{\circ}\text{C}$, z.B. 80°C bis 120°C .

Die Reaktion wird gegebenenfalls unter Zugabe eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren kommen aromatische Kohlenwasserstoffe, mit oder ohne Heteroatome, wie z.B. Naphthalen, Anthracen, Phenanthren, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Triphenylen, trans-1,2-Diphenylethen, Pyren, Perylen, Acenaphthalene, Decacyclen, Chinolin, N-Ethylcarbazol, Dibenzothiophen oder Dibenzofuran in Frage.

Bevorzugt ist die Durchführung der Reaktion (1) in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise Naphthalin und Biphenyl.

Das gebildete metallierte Phosphin (IIa) wird im erfindungsgemässen Verfahren ohne Isolierung weiter verarbeitet.

Das wie oben beschrieben erhaltene metallierte Phosphin (IIa) wird im nächsten Reaktionsschritt mit einem Säurehalogenid (III) zum Mono- bzw. Bisacylphosphin (I) umgesetzt:



R_1 , R_2 , R_3 , Me, m und n haben die oben angegebene Bedeutung. Y ist Brom oder Chlor, bevorzugt Chlor.

Als Lösungsmittel können z.B. die gleichen wie oben für die erste Stufe beschrieben eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, das in der ersten Stufe verwendete Lösungsmittel abzudestillieren und den Rückstand in einem anderem Lösungsmittel aufzunehmen und weiter zu verarbeiten.

Bevorzugt wird im gleichen Lösungsmittel wie in der vorhergehenden Stufe insbesondere in Tetrahydrofuran, gearbeitet.

Die Reaktionstemperaturen für die Umsetzung mit dem Säurehalogenid bewegen sich zweckmässig zwischen -20° bis $+80^\circ\text{C}$.

Bevorzugt wird in den erfindungsgemässen Verfahren die Reaktion (1) der organischen Phosphorhalogenide (II) mit Magnesium in Kombination mit einem Alkalimetall bei 80° bis 120°C ausgeführt wird.

Die Reaktion (1) der organischen Phosphorhalogenide (II) mit einem Alkalimetall wird in den erfindungsgemässen Verfahren beispielsweise bei -20° bis $+120^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die Reaktion (2) des metallierten Phosphins mit dem Säurechlorid (III) wird in den erfindungsgemässen Verfahren insbesondere bei -20° bis $+80^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.

Das Mono- oder Bisacylphosphin der Formel I kann durch die in der Technik üblichen und dem Fachmann bekannten Methoden, z.B. durch Filtration, Eindampfen oder Destillation

isoliert werden. Ebenso können übliche Reinigungsmethoden wie z.B. Kristallisation, Destillation oder Chromatographie angewandt werden.

Die Phosphine können jedoch auch ohne Isolierung zu den entsprechenden Mono- bzw. Bisacylphosphinoxiden oder -sulfiden umgesetzt werden.

Je nach verwendeten Substituenten können durch das erfindungsgemässe Verfahren Isomerengemische gebildet werden.

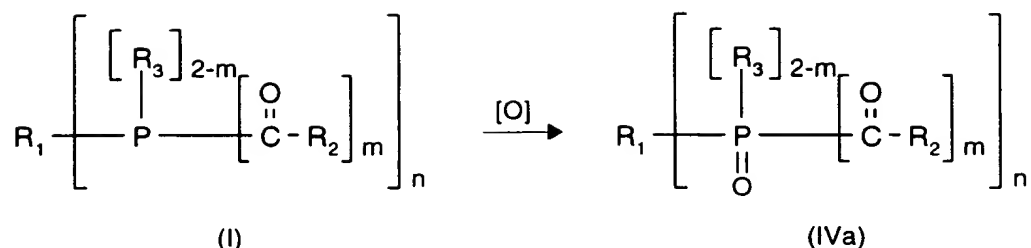
Weiterhin können mit dem erfindungsgemässen Verfahren in einem Reaktionsschritt Mono- und Bisacylphosphine gemeinsam hergestellt werden.

Ausserdem können mittels des erfindungsgemässen Verfahrens Gemische von aliphatischen und aromatischen Monoacylphosphinen oder Gemische von aliphatischen und aromatischen Bisacylphosphinen hergestellt werden. Dabei werden jeweils Gemische von Verbindungen der Formel II, worin R_1 ein aliphatischer Rest ist, und Verbindungen der Formel II, worin R_1 ein aromatischer Rest ist, eingesetzt.

Alle Gemische können bei Bedarf nach den in der Technik üblichen Verfahren aufgetrennt oder aber als solche weiter verwendet werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphinoxiden bzw. -Sulfiden. Darin wird zunächst wie oben beschrieben verfahren und ein Mono- oder Bisacylphosphin (I) hergestellt. Das rohe Reaktionsprodukt (I) kann nun ohne Reinigung weitergeführt werden und eine weitere Reaktionsstufe kann ohne Isolierung des Phosphins (I) mit der Lösung des Rohproduktes durchgeführt werden. Allenfalls kann z.B. ein Wechsel des Lösungsmittels stattfinden, indem die das Mono- oder Bisacylphosphin enthaltende Lösung eingeengt und der Rückstand in einem neuen Lösungsmittel aufgenommen wird. Natürlich können auch wie oben beschriebene und nicht aufgetrennte Gemische von Verbindungen der Formel (I) weiter zum entsprechenden Oxid oder Sulfid umgesetzt werden.

Bei der Herstellung des jeweiligen Oxids (IVa) erfolgt die Oxidation des Phosphins (I) mit in der Technik üblichen Oxidationsmitteln:



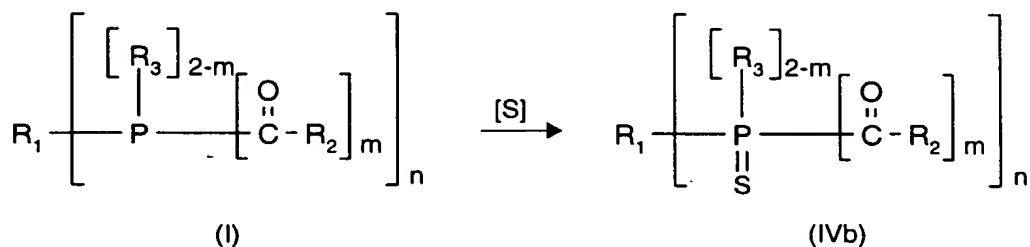
Als Oxidationsmittel eignen sich vor allem Wasserstoffperoxid und organische Peroxyverbindungen, beispielsweise Peressigsäure oder t-Butylhydroperoxid, Luft oder reiner Sauerstoff.

Die Oxidation wird zweckmässig in Lösung durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Ethylbenzol oder Mesitylen, oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkane und Alkangemische wie Petrolether, Hexan oder Cyclohexan.

Die Reaktionstemperatur wird bei der Oxidation zweckmässig zwischen 0° und 120°C, bevorzugt zwischen 20° und 80°C, gehalten.

Die Reaktionsprodukte (IVa) können durch übliche, dem Fachmann geläufige, Verfahrensmassnahmen isoliert und gereinigt werden.

Die Herstellung des jeweiligen Sulfids (IVb) erfolgt durch die Umsetzung mit Schwefel:



Die Mono- oder Bisacylphosphine (I) werden dabei z.B. in Substanz oder gegebenenfalls in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel mit einer äquimolaren bis 2-fach-molaren Menge an elementarem Schwefel reagiert. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise die für die Oxidationsreaktion beschriebenen. Es können aber auch z.B. aliphatische oder aromatische Ether, wie z.B. Dibutylether, Dioxan, Diethylenglycoldimethylether oder Diphenylether bei Temperaturen von 20° bis 250°C, bevorzugt 60° bis 120°C verwendet werden. Das entstandene mono- oder Bisacylphosphinsulfid, bzw. dessen Lösung wird zweckmässig durch Filtration von gegebenenfalls noch vorhandenem elementarem Schwefel be-

freit. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels lässt sich das Mono- bzw. Bisacylphosphinsulfid durch Destillation oder Umkristallisation in reiner Form isolieren.

Bei der Oxidation oder Umsetzung zum Sulfid können, wie oben bereits erwähnt auch Gemische von Verbindungen der Formel I eingesetzt werden. Die entsprechend erhaltenen Oxid- bzw. Sulfidgemische können entweder nach in der Technik üblichen Verfahren aufgetrennt oder aber als Gemisch ihrer Verwendung zugeführt werden.

Es ist zweckmässig alle oben beschriebenen Reaktionen unter Ausschluss von Luft in einer Inertgasatmosphäre, z.B. unter Stickstoff- oder Argongas, auszuführen. Ausserdem ist zweckmässigerweise das Rühren der jeweiligen Reaktionsmischung angebracht.

Die als Ausgangsmaterial benutzten Säurehalogenide (III) sind bekannte, z.T. kommerziell erhältliche Substanzen oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

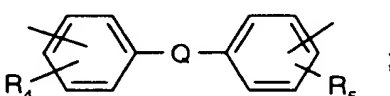
Die Herstellung der Phosphorhalogenide (II) ist auch in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben und kann analog zu diesen Beschreibungen erfolgen. So offenbart beispielsweise W. Davies in J. Chem. Soc. (1935), 462 und J. Chem. Soc. (1944), 276 die Herstellung von Aryl-Phosphorchloriden durch Umsetzung von Arylen mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid. Eine andere Möglichkeit ist nach F. Nief, Tetrahedron 47 (1991) 33, 667 oder Th. Knapp, Tetrahedron 40(1984) 4, 76 die Grignardreaktion von Arylhalogeniden mit Magnesium und Phosphortrichlorid. Auf diese Weise sind nach S. Metzger, J. Org. Chem. 29 (1964), 627 auch Alkylphosphorchloride zugänglich. Th. Weil beschreibt in Helv. Chim. Act. 36 (1953), 1314 die Umsetzung von Aryl- oder Alkylhalogeniden mit Magnesium gefolgt von der Reaktion mit Zinkchlorid und anschliessender Umsetzung mit Phosphortrichlorid. Die Reaktion von Arylhalogeniden mit Butyllithium und Phosphortrichlorid zum entsprechenden Arylphosphorchlorid hat G. Whitesides in JACS 96 (1974), 5398 offenbart. Auch die Umsetzung des Arylmagnesiumhalogenids mit Bis(dimethylamino)phosphorchlorid gefolgt von der Reaktion mit Salzsäure führt nach Th. Knapp, Tetrahedron 40 (1984) 4, 765 zum gewünschten Ausgangsmaterial. Die gleiche Methode kann nach A. Burg, US 2934564 auch für die Herstellung der entsprechenden Alkylphosphorchloride angewandt werden.

Bezeichnend für die erfindungsgemässen Verfahren ist, dass sich die Acylphosphine, bzw. die Acylphosphinoxide oder -sulfide, unter Umgehung der sonst üblichen Phosphinaus-

gangsmaterialien (R_2PH , RPH_2) herstellen lassen. Entscheidend ist weiterhin, dass die einzelnen Verfahrensstufen direkt hintereinander durchgeführt werden können, ohne die jeweiligen Zwischenprodukte zu isolieren und speziell zu reinigen.

Bevorzugt ist in den oben beschriebenen Verfahren R_1 , wenn n 1 ist, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Biphenyl ist, wobei die Reste Phenyl und Biphenyl unsubstituiert oder ein- bis vierfach mit C_1 - C_8 -Alkyl und/oder C_1 - C_8 -Alkoxy substituiert sind;

R_1 , wenn n 2 ist, C_6 - C_{10} -Alkylen, oder



R_3 C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Biphenyl, wobei die Reste Phenyl und Biphenyl unsubstituiert oder ein- bis vierfach mit C_1 - C_8 -Alkyl und/oder C_1 - C_8 -Alkoxy substituiert sind;
 Q eine Einfachbindung oder -O- und
 R_4 und R_5 Wasserstoff.

Hervorzuheben sind in den oben beschriebenen Verfahren Verbindungen der Formel I, worin R_2 in 2,6- oder 2,4,6-Position mit C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I in den oben beschriebenen Verfahren bevorzugt, worin n 1 ist.

In den erfindungsgemässen Verfahren steht in der Formel II Y insbesondere für Chlor.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I in den oben beschriebenen Verfahren sind solche, worin m für die Zahl zwei steht, also Bisacylphosphine bzw. Bisacylphosphinoxide oder -sulfide.

Bevorzugt ist ein Verfahren, worin in der Formel I, n 1 bedeutet, m 1 oder 2 ist, R_1 Phenyl bedeutet, welches unsubstituiert oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder mit C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiert ist, oder R_1 C_1 - C_{12} -Alkyl darstellt und R_2 mit Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach den erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Verbindungen.

Die durch das erfindungsgemässe Verfahren zugänglichen Phosphine sind wichtige Edukte für die Herstellung der entsprechenden Phosphinoxide und -Sulfide. Die Phosphinoxide und -sulfide werden in der Technik als Initiatoren in Photopolymerisationsreaktionen eingesetzt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid

Unter Argonatmosphäre und Ausschluss von Feuchtigkeit werden bei Raumtemperatur 7 g Lithium (1,0 mol; 25% Überschuss) in 400 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und mit 1,0 g (0,008 mol) Naphthalin versetzt. Es wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es resultiert eine dunkelbraune bis schwarze Suspension. Bei 20-25°C (gelegentliche Kühlung mit einem Eisbad) wird unter intensivem Rühren eine Lösung aus 36,50 g P,P-Dichlorphenylphosphin (98%ig; 0,20 mol) in 80 ml THF während einer Stunde zugetropft. Die schwarze Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluss und Argon-Schutzgas über eine Fritte (G2-Porosität) in einen Sulfierkolben abfiltriert. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren und Kühlen mit einem Eisbad während 1,5 Stunden eine Lösung aus 80,4 g 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (0,44 mol; 10% Überschuss) in 250 ml THF zugetropft und 15 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt (das entstandene Phosphin hat im ^{31}P -NMR Spektrum eine Verschiebung von 53.78 ppm), der Rückstand in 200 ml Toluol aufgenommen und auf 40°C erwärmt. Unter starkem Rühren und teilweiser Kühlung mit dem Eisbad werden während 30 Minuten 23 g 30 %iges Wasserstoffperoxid (0,20 mol) zugetropft und anschliessend unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Lösung wird mit 40 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt, und die organische Phase wird zweimal mit je 30 ml 10 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschliessend zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration und vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels werden 85 g eines gelben Öles, welches nach einstündigem Trocknen bei ca. 0,1 mbar fest wird, erhalten. Dieses Rohprodukt wird gereinigt durch Aufschlännen in 150 ml warmem Petrolether/Essigester (9:1), Abfiltrieren und Waschen mit 30 ml Petrolether (40/60). Es

werden 71,5 g (85,40% Ausbeute) des Titelproduktes als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt (Smp.) von 131-132°C und einer Verschiebung von 7.43 ppm im ^{31}P -NMR Spektrum erhalten. Aus der Mutterlauge werden durch vollständiges Einengen des Lösungsmittels noch 14 g des gelben Öles erhalten, welches durch Flashchromatographie gereinigt wird und weitere 4,3 g des Titelproduktes liefert. Die Gesamtausbeute beträgt somit 76,0 g (90,8 % Ausbeute).

Beispiel 2 Herstellung von Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-phenylphosphinoxid

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, wobei jedoch anstelle des 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorides 82,25 g 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid eingesetzt werden. Das gebildete Phosphin hat eine Verschiebung von 52.17 ppm im ^{31}P -NMR Spektrum und einen Schmelzpunkt von 120-125°C. Es werden 20,1 g (64% Ausbeute) des Titelproduktes als gelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 155°C und einer ^{31}P -NMR Verschiebung von 6.24 ppm erhalten.

Beispiel 3 Herstellung von Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, wobei jedoch anstelle des 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorides 85,8 g 2,6-Dichlorbenzoylchlorid eingesetzt werden. Das gebildete Phosphin hat einen Schmelzpunkt von 117-119°C. Es resultieren 35,0 g (74% Ausbeute) des Titelproduktes als gelb-braunes Pulver. Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril wird ein gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 194°C erhalten.

Beispiel 4 Herstellung von Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenylphosphinsulfid

Unter Argonatmosphäre und Ausschluss von Feuchtigkeit werden bei Raumtemperatur 7 g Lithium (1,0 mol; 25% Überschuss) in 400 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und mit 1,0 g (0,008 mol) Naphthalin versetzt. Es wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es resultiert eine dunkelbraune bis schwarze Suspension. Bei 20-25°C (gelegentliche Kühlung mit einem Eisbad) wird unter intensivem Rühren eine Lösung aus 36,50 g P,P-Dichlorphenylphosphin (98%ig; 0,20 mol) in 80 ml THF während einer Stunde zugetropft. Die schwarze Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluss und Argon Schutzgas über eine Fritte (G2-Porosität) in einen Sulfierkolben abfiltriert. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren und Kühlen mit einem Eisbad während 1,5 Stunden eine Lösung aus 80,4 g 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (0,44 mol; 10% Überschuss) in 250 ml THF zugetropft und 15 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer vollständig einge-

engt, der Rückstand in 200 ml Toluol aufgenommen und auf 40°C erwärmt. Der Lösung werden 3,7 g Schwefel zugesetzt, und die Mischung wird während 6 Stunden bei 60°C gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels werden 39,0 g (89,9 % Ausbeute) eines gelben Öles erhalten, welches aus Acetonitril umkristallisiert wird. Es resultiert das Titelprodukt als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 123°C.

Beispiel 5 Herstellung von Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-phenylphosphinsulfid

Es wird wie in Beispiel 4 beschrieben vorgegangen, wobei jedoch anstelle des 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorids 82,25 g 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid verwendet werden. Die zugesetzte Menge an Schwefel beträgt 4,91 g. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erfolgt die Umkristallisation aus 100 ml Essigester. Es resultieren 21,0 g (66,0 % Ausbeute) des Titelproduktes als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 155°C.

Beispiel 6 Herstellung von Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)-phosphinoxid

Unter Argonatmosphäre und Ausschluss von Feuchtigkeit werden bei Raumtemperatur 6,2 g Lithium (0,89 mol; 12% Überschuss) in 400 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und mit 1,0 g (0,008 mol) Naphthalin versetzt. Es wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es resultiert eine dunkelbraune bis schwarze Suspension. Bei 20-25°C (gelegentliche Kühlung mit einem Eisbad) wird unter intensivem Rühren eine Lösung aus 74,0 g 2,4-dipentoxyphenyl-P,P-dichlorphenylphosphin (95%ig; 0,20 mol) in 50 ml THF während 1,5 Stunden zutropft. Bei 50°C wird die resultierende Mischung 6 Stunden gerührt. Die schwarze Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluss und Argon Schutzgas über eine Fritte (G2-Porosität) in einen Sulfierkolben abfiltriert. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren und Kühlen mit einem Eisbad während 1,5 Stunden eine Lösung aus 76,7 g 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (0,42 mol; 5% Überschuss) in 200 ml THF zutropft und 15 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt (das entstandene Phosphin weist eine ^{31}P -NMR Verschiebung von 42.7 ppm auf), der Rückstand in 300 ml Toluol aufgenommen und auf 40°C erwärmt. Unter starkem Rühren und teilweiser Kühlung mit dem Eisbad werden während 30 Minuten 23 g 30 %iges Wasserstoffperoxid (0,20 mol) zutropft und anschliessend während 2,5 Stunden bei 50°C zur Vervollständigung der Reaktion weiter gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das gelbe Reaktionsgemisch wird über Kieselgur abfiltriert. Die Lösung wird mit 40 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt, und die organi-

sche Phase wird zweimal mit je 50 ml 10 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschliessend zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration und vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden 120 g eines gelben Öles erhalten. Dieses Rohprodukt wird in 200 ml Hexan unter Erwärmen gelöst und anschliessend langsam zunächst auf 20°C abkühlen lassen und dann bis auf 0°C abgekühlt, wobei das Titelprodukt als gelber Feststoff auskristallisiert. Es wird kalt abfiltriert, zweimal mit je 20 ml kaltem Hexan nachgewaschen und der erhaltene Feststoff während 12 Stunden bei 40°C und 155 mm Hg im Vakuumschrank getrocknet. Es resultieren 70,0 g (59,3 % Ausbeute) des Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 91°C und einen ^{31}P -NMR Verschiebungswert von 14.48 ppm. Aus der Mutterlauge werden durch vollständiges Einengen des Lösungsmittels und anschliessender Reinigung durch Säulenchromatographie noch 16,0 g des Titelproduktes erhalten.

Beispiel 7 Herstellung von Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid

Es wird wie in Beispiel 6 beschrieben verfahren, wobei jedoch anstelle des 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorids 72,0 g 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid eingesetzt werden. Es resultieren 94,0 g (73,4 % Ausbeute) eines gelben Harzes. Dieses Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt, und es werden 56,8 g des Harzes mit einem Schmelzpunkt von 68°C erhalten.

Beispiel 8 Herstellung von Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid

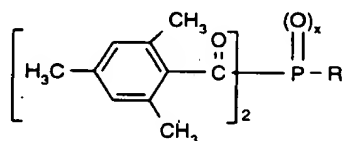
Unter Argonatmosphäre und Ausschluss von Feuchtigkeit werden bei Raumtemperatur 2,67 g Lithium (0,38 mol) in 150 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und mit 0,38 g (0,003 mol) Naphthalin versetzt. Es wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es resultiert eine dunkelbraune bis schwarze Suspension. Bei 20-25°C (gelegentliche Kühlung mit einem Eisbad) wird unter intensivem Rühren eine Lösung aus 10,0 g P,P-Dichlorethylphosphin (0,076 mol) in 20 ml THF während einer Stunde zugetropft. Bei Raumtemperatur wird die resultierende Mischung 18 Stunden gerührt. Die schwarze Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluss und Argon Schutzgas über eine Fritte (G2-Porosität) in einen Sulfierkolben abfiltriert. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren und Kühlen mit einem Eisbad während 1,5 Stunden eine Lösung aus 27,87 g 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (0,15 mol) in 100 ml THF zugetropft und 15 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die organische Phase wird bei reduziertem Druck vollständig eingeeengt, der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen,

und bei 50-60°C werden während 30 Minuten 8,7 g 30 %iges Wasserstoffperoxid tropfenweise zugesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Mischung während einer Stunde bei 60°C weiter gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen lassen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit je 50 ml 10 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschliessend zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration und vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden 28,0 g (97,6% Ausbeute) eines gelben Öles erhalten, welches aus Essigester umkristallisiert wird. Das Titelprodukt wird dadurch mit einem Schmelzpunkt von 142°C erhalten.

Beispiele 9-12:

Die Verbindungen der Beispiele 9-12 werden analog zu der in Beispiel 8 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Edukte hergestellt. Die Verbindungen und ihre physikalischen Daten (^{31}P -NMR Verschiebungen in [ppm] und/oder Schmelzpunkte in [°C]) sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1



Bei- spiel	R	x = 0 physikalische Daten	x = 1 physikalische Daten
9	Isobutyl	50.06 ppm	85-86 °C; 28.76 ppm
10	Octyl	53.68 ppm	gelbes viskoses Öl; 28.73 ppm
11	2-Ethylhexyl	48.82 ppm	gelbes viskoses Öl; 29.59 ppm
12	Propen-1-yl	-	cis-Form: 147 °C trans-Form: gelbes vis koses Öl

Beispiel 13: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-ditolyl-phosphinoxid (Isomerengemisch bestehend aus di-ortho, di-para und ortho-para-Produkt)

Unter Argon und Ausschluss von Feuchtigkeit werden bei Raumtemperatur 4.6 g geschnittenes Natrium (0.20 mol) in 100 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei 20-25°C werden unter langsamen Rühren 24.9 g (0.10 mol) Ditolylphosphinchlorid (Isomerengemisch aus di-ortho, di-para und ortho-para) zugetropft. Nach 12 h Rühren wird die rote Lösung unter Feuchtheitsausschluss und Argon als Schutzgas über eine Fritte (G2 Porosität) in einen Sulfierkolben filtriert. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren und Kühlen 19.0 g (0.105 mol; 5% Überschuss) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid während 30 Minuten zugetropft. Nach 2 Stunden Nachrühren wird die braunrote Reaktionssuspension auf Wasser gegossen und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer (Rotavap) eingeeengt. Der Verschiebungswert des gebildeten Phosphins im ^{31}P -NMR Spektrum beträgt 23.24 ppm. Der Rückstand wird in 100 ml Toluol aufgenommen und mit 11.5 g (0.10 mol) Wasserstoffperoxid (30%) versetzt. Nach 2 Stunden Rühren zwischen 50-60°C ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsemulsion wird auf Wasser gegossen und mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, anschliessend über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird am Rotavap eingeeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel gereinigt und am Hochvakuum getrocknet. Es werden 33.8 g (90% der Theorie) der Titelverbindung als gelbes viskoses Öl erhalten. Der ^{31}P -NMR Verschiebungswert beträgt 14.54 ppm.

Beispiel 14: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid

Unter Argon und Ausschluss von Feuchtigkeit werden bei Raumtemperatur 2.76 g Lithium (0.40 mol) in 100 ml THF suspendiert und mit 0.10 g (0.00078 mol) Naphthalin versetzt. Es wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Bei 10-25°C werden unter gelegentlichem Kühlen und intensivem Rühren zu der dunkelbraunen Suspension 45.2 g (0.0 mol) P-Chlor-diphenylposphin zugetropft. Nach 4 Stunden Rühren wird die rote Lösung unter Feuchtheitsausschluss und Argon als Schutzgas über eine Fritte (G2 Porosität) in einen Sulfierkolben filtriert. Bei 10-20°C werden unter Rühren und Kühlen 38.0 g (0.2 mol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid während einer Stunde zugetropft und 30 Minuten nachgerührt. Die organische Phase wird am Rotavap eingeeengt, der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen und unter starkem Rühren zwischen 50-60°C mit 23.0 g (0.20 mol) Wasserstoffperoxid (30%) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsemulsion wird auf Wasser gegossen und mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, anschliessend über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird am Rotavap eingeeengt. Der Rückstand wird aus Petrolether/Ethylacetat kristallisiert und im Va-

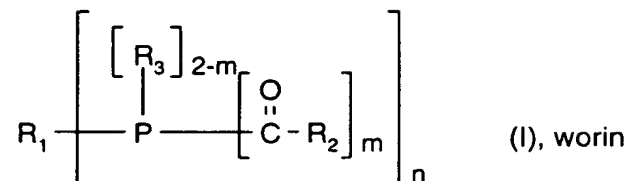
kuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Es werden 55.0 g (79% der Theorie) der Titelverbindung als gelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 89-90°C erhalten.

Beispiel 15: Herstellung von 2,6-Dimethoxybenzoyl-diphenyl-phosphinoxid

2,6-Dimethoxybenzoyl(di-phenyl)phosphinoxid wird analog zu der in Beispiel 14 beschriebenen Methode hergestellt. Anstelle des 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorids wird jedoch 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid eingesetzt. Der ^{31}P -NMR Verschiebungswert des Phosphins ist 20.17 ppm. Es werden 25 g 2,6-Dimethoxybenzoyl(di-phenyl)phosphinoxid mit einem Schmelzpunkt von 120-121°C und einem ^{31}P -NMR Verschiebungswert von 10.19 ppm erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 68% der Theorie.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinen der Formel I



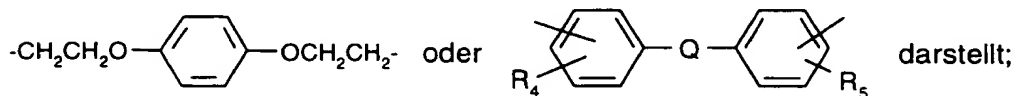
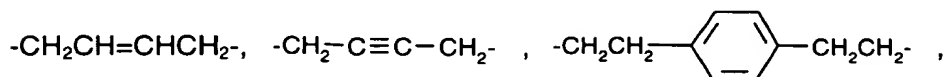
n und **m** unabhängig voneinander für eine Zahl 1 oder 2 stehen;

R₁, wenn **n** 1 bedeutet,

C₁-C₁₈-Alkyl, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-haltigen heterocyclischen Ring darstellt, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-haltige heterocyclische Ring unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylthio und/oder C₁-C₈-Alkoxy substituiert sind;

R₁, wenn **n** 2 bedeutet,

C₁-C₁₈-Alkylen, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkylen darstellt, oder **R₁** durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylen ist, oder **R₁** Phenylen oder Xylylen ist, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit ein bis drei C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind, oder **R₁** eine Gruppe



R₂ C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-haltigen heterocyclischen Ring darstellt, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder 5- oder 6-gliedriger O-, S- oder N-haltiger heterocyclischer Ring unsubstituiert oder ein- bis vierfach mit C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio und/oder Halogen substituiert sind;

R₃ C₁-C₁₈-Alkyl, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen O-, S- oder N-haltigen heterocyclischen Ring darstellt, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder der 5- oder 6-gliedrige O-, S- oder N-haltige heterocyclische Ring unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylthio und/oder C₁-C₈-Alkoxy substituiert sind;

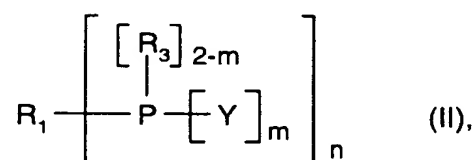
Q eine Einfachbindung, CR₆R₇, -O- oder -S- darstellt;

R₄ und **R₅** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeuten;

R₆ und **R₇** unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind;

durch

(1) Umsetzung von organischen Phosphorhalogeniden der Formel II

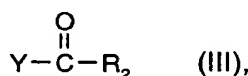


worin **R₁**, **R₃**, **n** und **m** die oben angegebene Bedeutung haben,

und **Y** für Br oder Cl steht,

mit einem Alkalimetall oder mit Magnesium in Kombination mit Lithium, oder Mischungen davon, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, und

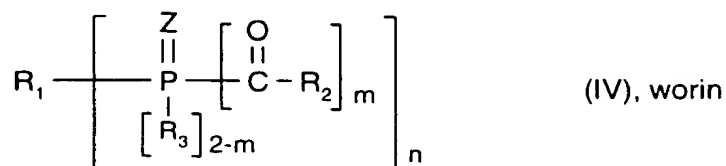
(2) anschliessender Reaktion mit **m** Säurehalogeniden der Formel III



wobei **R₂**, **Y** und **m** die oben angegebene Bedeutung haben;

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte ausgeführt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden und -sulfiden der Formel IV

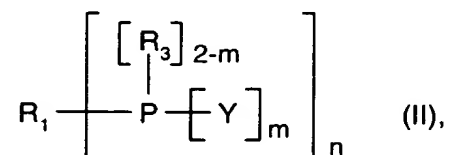


R_1 , R_2 , R_3 , n und m die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und

Z für O oder S steht,

durch

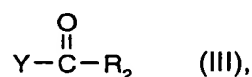
(1) Umsetzung von organischen Phosphorhalogeniden der Formel II



worin R_1 , R_3 , Y , n und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

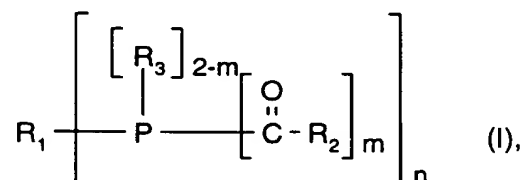
mit einem Alkalimetall oder mit Magnesium in Kombination mit Lithium, oder Mischungen davon, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, und

(2) anschliessender Reaktion mit m Säurehalogeniden der Formel III



worin R_2 , m und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und

(3) Oxidation oder Umsetzung mit Schwefel des durch die Reaktion (2) gebildeten Acylphosphins der Formel I



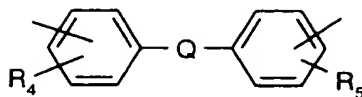
worin R_1 , R_2 , R_3 , m und n die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte ausgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin

R_1 , wenn n 1 ist, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Biphenyl ist, wobei die Reste Phenyl und Biphenyl unsubstituiert oder ein- bis vierfach mit C_1 - C_8 -Alkyl und/oder C_1 - C_8 -Alkoxy substituiert sind;

R₁, wenn n 2 ist, C₆-C₁₀-Alkylen, oder



darstellt;

R₃ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Biphenyl ist, wobei die Reste Phenyl und Biphenyl unsubstituiert oder ein- bis vierfach mit C₁-C₈-Alkyl und/oder C₁-C₈-Alkoxy substituiert sind;

Q eine Einfachbindung oder -O- bedeutet und

R₄ und **R₅** Wasserstoff sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin

R₂ in 2,6- oder 2,4,6-Position mit C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin

n 1 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin in der Formel II Y für Chlor steht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die Umsetzung (1) mit Lithium, Natrium oder Kalium ausgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin m für zwei steht, zwischen 4 und 6 Atomäquivalente des Alkalimetalls verwendet werden und zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin m für 1 steht, 2 bis 3 Atomäquivalente des Alkalimetalls verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin in den Verbindungen der Formel III Y Chlor bedeutet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die Reaktion (1) in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere Naphthalin oder Biphenyl, durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die Reaktion (1) der organischen Phosphorhalogenide (II) mit einem Alkalimetall bei -20° bis +120°C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die Reaktion (1) der organischen Phosphorhalogenide (II) mit Magnesium in Kombination mit einem Alkalimetall bei 80° bis 120°C ausgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die Reaktion (2) des metallierten Phosphins mit dem Säurechlorid (III) bei -20° bis +80°C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die Reaktionsschritte (1) und (2) im gleichen Lösungsmittel, insbesondere Tetrahydrofuran, durchgeführt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin in der Formel I, n 1 bedeutet, m 1 oder 2 ist, R₁ Phenyl bedeutet, welches unsubstituiert oder mit C₁-C₄-Alkyl oder mit C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert ist, oder R₁ C₁-C₁₂-Alkyl darstellt und R₂ mit Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet.

16. Verbindungen erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

Zusammenfassung

Es werden Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bisacylphosphinen, sowie Mono- und Bisacylphosphinoxiden und -sulfiden beschrieben, worin zunächst organische P-Monohalogenophosphine oder P,P-Dihalogenophosphine mit einem Alkalimetall oder Magnesium in Kombination mit Lithium, oder Mischungen davon, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt werden, danach die Reaktion mit Säurehalogeniden durchgeführt wird und im Falle des Herstellungsverfahrens für Oxide ein Oxidationsschritt und im Falle der Herstellung von Sulfiden eine Verschwefelung der so erhaltenen Phosphine durchgeführt wird. Kennzeichnend ist u.a., dass die Verfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte ausgeführt werden.